ナノイオンキャリアに担持させたフェオフォーバイド a におけ る蛍光寿命の分子密度依存性

内村祐貴^A、西本徹^B、垰本真友華^C、伊藤亮孝^C、小澄大輔^D 熊本大学理学部^A、熊本大学自然科学研究科^B、高知工科大学環境理工学群/大学院工 学研究科^C、熊本大学パルスパワー科学研究所^D Y. Uchimura^A, T. Nishimoto^B, M. Taomoto^C, A. Ito^C, D. Kosumi^D Department of Physics, Faculty of Science, Kumamoto University^A Department of Science, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University^B School of Environmental Science and Engineering/Graduate School of Engineering Kochi University of Technology^C Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University^D

In this study, we investigated excited state dynamics of a derivative of photosynthetic pigment Napheophorbide a (Phde) in methanol or in ionic nanospheres by picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy based on a time-correlated single photon counting. The lifetime of the singlet excited state of Phde in methanol was determined to be 5.6 ns, while the fluorescence decay of Phde in ionic nanospheres was significantly faster than that in methanol. The pronounced decrease of fluorescence lifetimes of Phde in ionic nonospheres were explained by excitation energy transfer among Phde pigments.

1.はじめに 分子を高密度に集積すると、低 密度に分散された系とは異なる物性を発現 する。例えば色素分子の場合、高密度化によ り遷移双極子モーメントによる相互作用が 有効に働くことで、元の吸収帯の低エネルギ ー又は高エネルギー側に新たなバンドを形 成する J(H)会合体となる。分子の高密度集 積化としては、分子性結晶又は薄膜などが古 くから用いられる手法であるが、分子本来の 持つ物性あるいは試料の透過性を確保する ことが、光学デバイス等への応用にとっては 望ましい。そのため、分子の集積化としては、 薄膜及び結晶の様に広範囲かつ均一に高密 度化するのではなく、局所空間で分子を集積 する手法が求められる。例えば、植物などが 行う光合成では、タンパク質が作り出す 10

ナノメートル程度の局所空間に、2、30程度 の色素分子が集積化することにより、超効率 的な光捕集・エネルギー伝達・電荷分離を行 う¹。人工的に分子集積を行う手法としては、 タンパク質、セルロース、界面活性剤、ナノ



図 1: Na-フェオフォーバイド a の化学構造式。

粒子等を用いる手法がこれまで行われてき ている²⁻⁵。

本研究では微小球状固相媒体に、有機色素 フェオフォーバイドを担持させ、その励起状 態ダイナミクスをピコ秒時間分解発光分光 で観測した。フェオフォーバイドは光合成色 素であるクロロフィルの類縁体化合物で、光 線治療等に用いられている。本研究では、イ オン性微小球体 (ナノイオンキャリア)に担 持させることで分子の集積化を行うため、水 溶性 Na-フェオフォーバイド a (図 1)を使用 した。

2.実験

2.1 試料 本研究で使用した Na-フェオフォ ーバイド a (以下 Phde と略)は富士エス・エ ル・アイより購入した。低密度状態として は、Phde をメタノールに溶解させたものを 試料とした。また高密度状態を実現させた 試料として、以下に示す方法で作成された Phde 担持ナノイオンキャリアを用いた (図 2)。

Phde 担持ナノイオンキャリア (10 nmol/mg) の調製 Phde (0.21 mg, 3.3×10⁻⁷ mol)を水 10 mL に溶かし、この水溶液のうち 3.0 mL を測 り取って 25 mL まで希釈した。希釈した水 溶液 24 mL を常温で撹拌しながらナノイオ ンキャリアの水分散液 (9.63 mg/mL)1 mL を 加えた。全体を遮光して7日間撹拌した。そ



図 2: ナノイオンキャリアに担持された Phde の 模式図。

の後、分画分子量 50,000 の再生セルロース 透析チューブを用いて水で2日間透析し、10 nmol/mg の濃度となっている Phde 担持キャ リアの水分散液を得た。

Phde 担持ナノイオンキャリア (100 nmol/mg) の調製 Phde (0.63 mg, 1.0×10⁻⁶ mol)を水 25 mL に溶かし、この水溶液のうち 24 mL を常温で撹拌しながらナノイオンキ ャリアの水分散液 (9.63 mg/mL)1 mL を加え た。全体を遮光して7日間撹拌した。その後、 分画分子量 50,000 の再生セルロース透析チ ューブを用いて水で 5 日間透析し、100 nmol/mg の濃度となっている Phde 担持キャ リアの水分散液を得た。透析において、溶解 した Phde が出てくる様子がなかったことか ら、すべての Phde がナノイオンキャリアに 担持されていると考えられる。

2.2 ピコ秒時間分解発光分光 試料の励起状 態ダイナミクスを観測するため、時間相関単 一光子計数法 (Time-Correlated Single Photon Counting: TCSPC)を用いた蛍光寿命測定を行 った。光源としてチタンサファイア再生増幅 器 (Spitfire Pro, Spectra-Physics)の出力光を光 パラメトリック増幅器(TOPAS-C, Spectra-Physics)により波長変換し、繰り返し周波数1 kHz、中心波長 660 nm、パルス幅 100 fs の光 パルスを得た。本実験で用いた TCSPC では、



図 3: 本研究で作成・使用した試料の定常吸収 スペクトル。

光源からの光を試料前で二つに分け、片方の 光を高速フォトダイオードで検出すること で同期信号とし、もう一方の光を試料に照射 した。試料からの発光信号は、分光器を通し たのちシングルフォトンアバランシェダイ オード (PD-050-CTD, MPD)で検出した。同 期信号と発光信号はそれぞれ TCSPC モジュ ール(SPC-130EM, Becker&Hickle)に取り込み、 各遅延時間における光子数ヒストグラムを 得ることで蛍光寿命の測定を行った。

3. 結果と考察

図3に本研究で作成・使用した試料の定常 吸収スペクトルを示す。メタノール溶液中の Phde では、410 nm と 660 nm に強い吸収帯が 観測された。2つの吸収帯はそれぞれ、Soret 帯とQ帯と呼ばれ、Phdeのテトラピロール 環における最もエネルギーが低いπ→π*遷移 による分子軌道の線形結合で表される 6,7。 ナノイオンキャリアに担持された Phde では、 100 nm 程度の大きさを持つ微小球体により 光散乱が生じるため、その影響がバックグラ ウンドとして生じた。10 nmol/mg 濃度の場合 には、Soret 帯及び Q 帯がブロードニングを 起こしているものの、吸収波長は、メタノー ル中の場合と同等であった。一方、100 nmol/mg濃度の試料では、Q帯の低エネルギ 一側に新たな吸収帯が観測された。この吸収



図 4: 各試料における蛍光の時間依存性。励起 波長は 660 nm、検出波長は 680 nm。

帯は、高密度で Phde をナノイオンキャリア に担持させたことにより、Phde が部分的に J 会合体を形成したためであると考えらえる。 本研究では、光学許容な最低励起一重項状態 である Q 帯を 660 nm の光パルスで励起し た。

図4に分子密度が異なる Phde の蛍光減衰 曲線を示す。励起波長は 660 nm、検出波長は 680 nm として測定を行った。得られた蛍光 の時間依存性に対して、指数関数による信号 の立ち上がり又は減衰にガウス関数を仮定 した装置関数をコンボリューションした関 数を用いてフィッティングを行った。メタノ ール中の Phde では、0.21 ns の立ち上がりと 5.6 nsの減衰成分が観測された。ナノイオン キャリアに担持された Phde では、メタノー ル中の Phde と比較すると明らかに蛍光減衰 が速くなっていることがわかる。ナノイオン キャリアに担持させた Phde でも、高密度の 100 nmol/mg の方がより速い蛍光減衰を示し た。つまり、分子密度に比例した蛍光減衰速 度の増大が観測された。また、解析結果から、 ナノイオンキャリアに担持させた Phde では 2つの減衰成分が観測された。一つは 5.6 ns の時定数を持ち、メタノール中での蛍光寿命 と一致する。もう一つの成分は、10 nmol/mg の濃度では 2.4 ns、100 nmol/mg の濃度では 1.65 ns であった。これらの得られた時定数を 表に示す。2つのナノイオンキャリアに担持 させた試料を比較すると、速い減衰成分の割 合が増加している。すべての試料で観測され た 5.6 ns の成分が、Phde における Q 励起状

表: 各試料における蛍光の時間依存性で観測さ れた減衰の時定数及び対応する成分の振幅。

methanol	0.21 ns	5.6 ns	
	-100 %	100 %	
10 nmol/mg	0.21 ns	5.6 ns	2.4 ns
	-100 %	35 %	65 %
100 nmol/mg	0.21 ns	5.6 ns	1.65 ns
	-100 %	22 %	78 %

態の本来の寿命であると考えると、ナノイオ ンキャリアに担持された Phde で観測された 速い減衰成分は、近接する Phde 分子間での エネルギー移動を表していると考えられる。 この結果から、分子密度を高くすることによ り、ナノイオンキャリア上での Phde 分子間 距離が近接し、分子間のエネルギー移動が起 こりやすくなっていることが明らかになっ た。

4.まとめ 本研究では、分子密度と励起状態 ダイナミクスの関係を調べるため、時間相関 単一光子検出法を用いたピコ秒時間分解発 光分光により、ナノイオンキャリアに担持さ せた Na-フェオフォーバイド a を調べた。観 測された試料の蛍光の時間依存性から、分子 密度の増加に伴い減衰速度が増加し、エネル ギー移動による動的な濃度消光が観測され た。 Hartshorn, M. Lin, A. Chen, T. W. Smith, G. D. Steele, and L. B. Chen, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **88**, 3671 (1991).

[3] Y. Amao, Y. Maki, and Y. Fuchino, J. Phys.Chem. C 113, 16811 (2009).

[4] M. Gabriela Lagorio, E. S. Roman, A. Zeug,J. Zimmermann, and B. Roder, Phys. Chem. Chem.Phys. 3, 1524 (2001).

[5] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, and D. I. Gittins, Phys. Rev. Lett. 89, 203002 (2002).

[6] M. Gouterman, J. Chem. Phys. 30, 1139 (1959).

[7] C. Bruckner, J. R. McCarthy, H. W. Daniell,
Z. D. Pendon, R. P. Ilagan, T. M. Francis, L. Ren, R. R.
Birge, and H. A. Frank, Chem. Phys. 294, 285 (2003).

参考文献

 T. Polivka, and V. Sundstrom, Chem. Rev. 104, 2021 (2004).

[2] S. T. Smiley, M. Reers, C. Mottola-